

Requested document:

[JP2001019712 click here to view the pdf document](#)

SAPONIFIED SUBSTANCE OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER AND LAMINATE

Patent Number:

Publication date: 2001-01-23

Inventor(s): NIMIYA KENJI; ONISHI HIDEFUMI; KUNIEDA MAKOTO; MASUMOTO HIROKI

Applicant(s): NIPPON SYNTHETIC CHEM IND

Requested Patent: ☐ [JP2001019712](#)

Application Number: JP19990191439 19990706

Priority Number(s): JP19990191439 19990706

IPC Classification: C08F8/12; B32B27/28; C08F210/02; C08F216/06; C08F218/08; C08L29/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject saponified substance (EVOH) having excellent uniformity of thickness in a laminate used as a thick film layer, useful as a film for food packaging, etc., by saponifying an ethylene-vinyl acetate copolymer and making an intrinsic viscosity and a melt flow rate satisfy specific conditions. **SOLUTION:** This EVOH is obtained by satisfying the formula $\log [\mu] \leq 0$ [μ] is an intrinsic viscosity (dl/g) in a mixed solvent of 85 wt.% of phenol and 15 wt.% of water at 30 deg.C} and the formula $\log [M] \leq 0.74$ [M] is a melt flow rate (g/10 minutes) at 210 deg.C under 2,160 g load}. Preferably the EVOH is obtained by adding boron to the obtained EVOH besides properly selecting and adjusting conditions such as temperature, time, catalyst species, its amount added, etc., in copolymerizing vinyl acetate with ethylene. Preferably the polymerization temperature is generally 40-80 deg.C and the polymerization time is preferably 4-10 hours.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19712

(P2001-19712A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デフォルト* (参考)
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 4 J 0 0 2
C 0 8 F 210/02		C 0 8 F 210/02	4 J 1 0 0
216/06		216/06	
218/08		218/08	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-191439

(22) 出願日 平成11年7月6日 (1999.7.6)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大西 英史

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

(72) 発明者 国枝 誠

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合

成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および積層体

(57) 【要約】

【課題】 厚膜層として用いた積層体においても厚みの均一性が良好で、更には外観性にも優れたEVOH及び積層体を提供すること。

【解決手段】 特定の固有粘度及びメルトフローレートを有してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(1)及び(2)式を満足するこ

$$\log [\eta] \leq 0 \quad \cdots (1) \quad \log [M] \leq 0.74 \quad \cdots (2)$$

但し、 $[\eta]$ は、フェノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中の温度30℃での固有粘度(d1/g)を、 $[M]$ は、温度210℃、荷重2160gでのメルトフローレート(g/10分)をそれぞれ表す。

【請求項2】 請求項1記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を含有する層を少なくとも1層含むことを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)および積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、EVOHはその透明性、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、かかる特性を生かして、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、或いはボトル等の容器等に成形されて利用されている。そして、かかる成形に際しては、成形性の向上を目的として、EVOHにホウ素やホウ素化合物を配合すること(特開昭59-192564号公報、特開昭55-12108号公報、特公昭49-20615号公報等)が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の如くホウ素やホウ素化合物をEVOHに配合するだけでは、機械的物性、熱安定性、積層体としたときの層間接着性等の改善はある程度見られるものの、フィルムやシート等の成形物としたときには、必ずしも良好な成形物が得られるわけではなく、発明者が詳細に検討した結果、例えばEVOH層の厚みが50 μ m以上(更には80 μ m以上)の場合の積層体においては、該EVOH層の厚みにバラツキが生じてEVOH層の特性(例えば、ガスバリア性、保香性等)が十分に発揮されない恐れがあり、また、積層体の製造時に目ヤニ等が発生して積層体の外観性等が不十分な場合があることが判明し、これらの改善が望まれるところである。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、下記の(1)及び(2)式を満足するEVOH及びその積層体が、上記の目的を達成することを見出して本発明を完成するに至った。

$$\log [\eta] \leq 0 \quad \cdots (1)$$

$$\log [M] \leq 0.74 \quad \cdots (2)$$

但し、 $[\eta]$ は、フェノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中の温度30℃での固有粘度(d1/g)

とを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物。

を、 $[M]$ は、温度210℃、荷重2160gでのメルトフローレート(以下、MFRと略記する)(g/10分)をそれぞれ表す。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明のEVOHとしては、エチレン含有量が20~60モル%(更には25~55モル%)、ケン化度が90モル%以上(更には95モル%以上)のものが用いられ、該エチレン含有量が20モル%未満では高湿時のガスバリア性、溶融成形性が低下し、逆に60モル%を越えると十分なガスバリア性が得られず、更にケン化度が90モル%未満ではガスバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

【0006】該EVOHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

【0007】また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-

アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0008】本発明のEVOHは、下記の(1)及び(2)式を満足することが最大の特徴である。

$$\log [\eta] \leq 0 \quad \cdots (1)$$

$$\log [M] \leq 0.74 \quad \cdots (2)$$

但し、上記において、 $[\eta]$ は、フェノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中の温度30℃での固有粘度(dl/g)を、 $[M]$ は、温度210℃、荷重2160gでのMFR(g/10分)をそれぞれ表す。

【0009】上記(1)式の測定に当たっては、より具体的には、EVOHをフェノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中に溶解させた溶液を、オストワルド粘度計を用いて温度30℃で固有粘度を測定すれば良い。

【0010】EVOHの固有粘度を測定した結果、上記(1)式の条件が、 $\log [\eta] > 0$ となるときは、連続成形時に目ヤニ等が発生し、得られる成形物(積層体等)の外観が悪化して本発明の目的を達成することはできず、更には $-0.3 \leq \log [\eta] \leq -0.02$ 、特に $-0.15 \leq \log [\eta] \leq -0.04$ とすることが好ましい。

【0011】また、上記(2)式の測定に当たっては、JIS K7210(熱可塑性プラスチックの流れ試験方法)の操作A法(手動切取り法)に準拠して、測定すればよく、より具体的には、EVOHを市販(東洋精機社等)のメルトインデクサーを用いて、温度210℃、荷重2160gの条件でMFRを測定すれば良い。

【0012】EVOHのMFRを測定した結果、上記(2)式の条件が、 $\log [M] > 0.74$ となるときは、厚膜の場合の成形物の厚みが不均一となって本発明の目的を達成することはできず、更には $-0.3 \leq \log [M] \leq 0.65$ 、特に $0 \leq \log [M] \leq 0.5$ とすることが好ましい。

【0013】本発明においては、上記の(1)及び(2)式を同時に満足することが必要であり、どちらか一方だけでは本発明の目的を達成することはできない。すなわち、本発明のEVOHは、(1)式に規定される溶液状態の粘性特性を満足し、更に(2)式に規定される固体溶融状態の粘性特性を満足することにより、本発明の作用効果を得られるもので、従来のように、溶液での粘度特性又は固体溶融での粘性特性のいずれかのみでの調整では本発明の作用効果は得難いのである。

【0014】本発明は、かかる異次元からの粘度特性に着目して鋭意研究した成果で、かかる(1)及び(2)式を満足させる為には、特に限定はされないが、例えば、EVOHの原料となるエチレン-酢酸ビニル共重合体の製造時において、酢酸ビニルとエチレンを共重合(好ましくはアルコールの存在下での溶液重合)してエチレン-酢酸ビニル共重合体を得るにあたり、その共重

合反応における温度、時間、エチレン圧力、重合率、樹脂濃度、溶剤種(低級アルコール等)、溶剤濃度(アルコールと酢酸ビニルモノマーの組成比)、触媒(ラジカル発生剤)種とその添加量、重合停止剤種とその添加量、方式(回分方式または連続方式)等を適宜選択、調整することに加えて、得られたEVOHについて、例えば、イ)EVOHにホウ素を含有させる方法、ロ)EVOHに銅化合物を含有させる方法、ハ)EVOHにアルミニウム化合物を含有させる方法、ニ)EVOHにチタン化合物を含有させる方法、ホ)EVOHに亜鉛化合物を含有させる方法、ヘ)EVOHにスズ化合物を含有させる方法、ト)EVOHにバナジウムを含有させる方法、チ)EVOHにクロム化合物を含有させる方法等を挙げることができ、エチレン-酢酸ビニル共重合体の製造においては、連続式、回分式のいずれであっても良く、各重合方式に応じて適宜、重合条件を設定すればよい。

【0015】より具体的に説明すれば、重合時に用いる溶媒(重合溶媒)としては、炭素数4以下のアルコール又は炭素数4以下のアルコールを主とする混合溶媒が好適に用いられ、該アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられるが、中でもメタノールが好適に用いられ、該溶媒の量としては、酢酸ビニル100重量部に対して、5~60重量部(更には10~40重量部)が好ましく、かかる溶媒の量が5重量部未満では、本発明の効果が十分に得られず、逆に60重量部を越えると、得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体の重合度が低く、物性的に脆くなって好ましくない。

【0016】また、酢酸ビニルモノマーに配合される重合触媒としては、ラジカル開始剤であれば特に制限なく用いられるが、好ましくは2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4, 4-トリメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーピバレート等のアルキルパーエステル類、ビス-(4- α -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシル)ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、アセチルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジオクタノイルパーオキシド、ジプロピルパーオキシド等のパーオキシド類などを挙げることができる。

【0017】重合触媒を使用する酢酸ビニルモノマーの全量に溶解させる時は、回分式の場合、酢酸ビニル10

0重量部に対して、重合触媒を0.002~0.1重量部溶解させることが好ましく、0.002重量部未満では、触媒効率が悪く重合時間が長くなったり、重合が進まない場合があり、0.1重量部を越えると、重合の制御が困難となったり、重合終了後も触媒が残存して後重合を起こすことがあり好ましくない。連続式の場合、酢酸ビニル100重量部に対して、重合触媒を0.002~0.06重量部溶解させることが好ましく、0.002重量部未満では、触媒効率が悪く重合時間が長くなったり、重合が進まない場合があり、0.06重量部を越えると、重合の制御が困難となったり、重合終了後も触媒が残存して後重合を起こすことがあり好ましくない。

【0018】重合温度は特に限定されないが、通常は40~80℃（更には55~70℃）が好ましく、かかる温度が40℃未満では重合に長時間を要し、重合時間を短縮しようとする触媒量が多量に必要となり、逆に80℃を越えると重合制御が困難となり好ましくない。

【0019】また、重合時間は、回分式の場合、4~10時間（更には6~9時間）が好ましく、該重合時間が4時間未満では重合温度を高くしたり、触媒量を多く設定しなければならず、逆に10時間を越えると生産性の面で問題があり好ましくない。連続式の場合、重合缶内での平均滞留時間は2~8時間（更には2~6時間）が好ましく、該滞留時間が2時間未満では重合温度を高くしたり、触媒量を多く設定しなければならず、8時間を越えると生産性の面で問題があり好ましくない。

【0020】（酢酸ビニルの）重合率は、生産性の面から重合制御が可能な範囲でできるだけ高く設定され、好ましくは20~90%である。該重合率が20%未満では未重合の酢酸ビニルが多量に存在し、逆に90%を越えると重合制御が困難となり好ましくない。

【0021】また、得られたEVOHについては、特に、イ)の方法が本発明の効果をより発現しうる点で好ましく、以下、かかるイ)の方法について詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

【0022】EVOHにホウ素を含有させるのであるが、通常はホウ素化合物として含有させることがこのましく、かかるホウ素化合物としては、ホウ酸またはその金属塩、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛（四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等）、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム（メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等）、ホウ酸カドミウム（オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等）、ホウ酸カリウム（メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等）、ホウ酸銀（メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等）、ホウ酸銅（ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等）、ホウ酸ナトリウム（メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ

酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等）、ホウ酸鉛（メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等）、ホウ酸ニッケル（オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等）、ホウ酸バリウム（オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等）、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム（オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等）、ホウ酸マンガン（ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等）、ホウ酸リチウム（メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等）などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム（メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等）が用いられる。

【0023】かかるホウ素の含有量は、EVOHに対して0.001~1重量%（更には0.002~0.2重量%、特に0.01~0.1重量%）含有させることが好ましく、かかる含有量が0.001重量%未満では本発明の効果が充分得られないことがあり、逆に1重量%を越えると得られる成形物（積層体）の外観が悪化して好ましくない。

【0024】イ)の方法においては、上記の如くEVOHにホウ素（ホウ素化合物）を含有させれば良いのであるが、従来行われているようにEVOHとホウ素化合物を押出機等で熔融混合するだけでは、上記の(1)及び(2)式を満足するEVOHを得ることは難しく、以下に述べる方法によって(1)及び(2)式を満足するEVOHが得られるのである。その理由は定かではないが、ホウ素がEVOH中に均一に分散されることにより、EVOH分子鎖中のホウ素の配位の形態が異なるためではないかと推測される。その好適な方法としては、
 ① 含水率20~80重量%のEVOHの多孔性析出物を、ホウ素化合物水溶液中のホウ素の含有量をEVOHに含有される水とホウ素化合物水溶液に含有される水の合計量100重量部に対して0.001~0.5重量部となるように調整されたホウ素化合物水溶液と接触させてホウ素を含有させてから、更に流動乾燥と静置乾燥を組み合わせて乾燥する方法、
 ② EVOHをホウ素化合物の水溶液と接触させてホウ素を含有させた後、含水率0.001~2重量%に乾燥させてから水と接触させる方法、
 ③ EVOHペレットをホウ素化合物の水溶液と接触させてホウ素を含有させた後、含水率0.001~10重量%に乾燥させて得られたEVOHペレットを熔融混練して再度ペレットとする方法、
 ④ EVOHの均一溶液（水/アルコール溶液等）にホウ素を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたス

トランドを切断してペレットとして、更に乾燥処理をする方法等を挙げることができる。

【0025】尚、本発明において、上記(1)及び(2)式を満足することにより、本発明の作用効果が得られる点については、定かではないが、連続成形時の目ヤニ等の発生防止のために必要なEVOH溶液の低粘度化(EVOHの製造工程中に受ける負荷が軽減されることにより品質が向上する)と厚膜の成形物の厚みの均一化のために必要なEVOH溶液の高粘度化という相反する2つの手法をバランス良く満足しうるためであると推察される。

【0026】かくして、上記の(1)及び(2)式を満足する本発明のEVOHが得られるわけであるが、本発明においては、かかるEVOHにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有させることも、本発明の効果をより顕著に得られる点で好ましく、かかるアルカリ金属やアルカリ土類金属としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、銅、コバルト、亜鉛などが挙げられ、中でもナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが好ましく、これらの金属を含有させるに当たっては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸や、硫酸、亜硫酸、炭酸、ホウ酸、リン酸等の無機酸の金属塩として含有させることが好ましく、好適には酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩である。また、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量としては、EVOHに対して金属換算で10～500ppm(更には20～400ppm、特には50～300ppm)とすることが好ましく、かかる含有量が10ppm未満では、その含有効果(積層体の外観性、加熱延伸成形性等)を得ることが困難となり、逆に500ppmを越えると、得られる成形物の外観が悪化することがあり好ましくない。異なる2種以上のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有させる場合は、その合計量が上記含有量範囲にあることが好ましい。

【0027】EVOH中にアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有させる方法については、特に限定されず、例えば、①含水率20～80重量%のEVOHの多孔性析出物を、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物水溶液と接触させて、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有させてから乾燥する方法、②EVOHの均一溶液(水／アルコール溶液等)にアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、更に乾燥処理する方法、③EVOHとアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を一括して混合してから押出機等で熔融混練する等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、分散性に優れた①または②

の方法が好ましい。また、アルカリ金属化合物についてはEVOHの製造時に調整することも可能で、例えば、ケン化工程で使用したアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を酢酸で中和して、副生成する酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の量を水洗処理により調整したりすることも可能である。

【0028】更に本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、脂肪酸金属塩(例えばステアリン酸カルシウム等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500～10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなど)、酸素吸収剤(例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ハイドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビス-サリチルアルデヒド-イミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルト-シッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンジミン-コバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体(例：MXDナイロンとコバルトの組合せ)、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例：ポリプロピレンとコバルトの組合せ)、炭素-炭素不飽和結合含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例：ポリブタジエンとコバルトの組合せ)、光酸化崩壊性樹脂(例：ポリケトン)、アントラキノン重合体(例：ポリビニルアントラキノン)等や、さらにこれらの配合物に光開始剤(ベンゾフェノン等)や過酸化補足剤(市販の酸化防止剤等)や消臭剤(活性炭等)を添加したものなど、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、充填材(例えば無機フィラー等)、他樹脂(例えばポリオレフィン、ポリアミド等)等を配合しても良い。

【0029】また、EVOHとして、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上異なり、及び／又はケン化度が1モル%以上異なるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性を保持したまま、更に高延伸時の延伸性、真空圧空成形や深絞り成形などの2次成形加工性

が向上するので有用である。

【0030】かくして得られた本発明のEVOHは、積層体にしたときに該EVOH層の厚みの均一性（特に該EVOH層の厚みが50 μ m以上、更には80 μ m以上の厚膜成形品の時）が優れるもので、更にはその外観性にも優れるものであり、以下にかかる積層体について説明する。

【0031】該積層体を製造するに当たっては、本発明のEVOHの片面又は両面に、他の基材（熱可塑性樹脂等）を積層するのであるが、積層方法としては、例えば本発明のEVOHに他の基材を溶融押出ラミネートする方法、逆に他の基材に該EVOHを溶融押出ラミネートする方法、該EVOHと他の基材とを共押出する方法（共押出成形法）、本発明のEVOH（層）と他の基材（層）とを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。本発明のEVOHは、特に共押出成形法においてその効果を発現するものであり、有用であり、その時の溶融成形温度は、150～300℃の範囲から選ぶことが多い。

【0032】かかる他の基材としては、熱可塑性樹脂が有用で、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、更にこれらを還元して得られるポリアルコール類、更には他のEVOH等が挙げられるが、積層体の物性（特に強度）等の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）が好ましく用いられる。

【0033】更に、本発明のEVOHのフィルムやシート等の成形物に他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、かかる基材としては、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、一軸又は二軸延伸プラスチック

クフィルム又はシートおよびその無機物蒸着物、織布、不織布、金属綿状、木質等）が使用可能である。

【0034】積層体の層構成は、本発明のEVOHの層をa（ a_1 、 a_2 、 \dots ）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb（ b_1 、 b_2 、 \dots ）とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、さらには、少なくともEVOHと熱可塑性樹脂の混合物からなるリグラインド層をRとすると、b/R/a、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能であり、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯（a）-鞘（b）型、芯（b）-鞘（a）型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。尚、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することもでき、外観性に優れた積層体が得られる点で好ましく、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体（上述の広義のポリオレフィン系樹脂）に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、熱可塑性樹脂に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001～3重量%が好ましく、更に好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.03～0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不充分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、本発明のEVOHや他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更にはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0035】積層体の各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、前述の通り、本発明のEVOHは厚膜の成形品においてその効果を特に発揮するものであり、通常は、a層は50～2000 μ m（更には80～500 μ m

m)、b層は50~10000 μ m(更には100~5000 μ m)、接着性樹脂層は20~2000 μ m(更には50~500 μ m)程度の範囲から選択される。

【0036】該積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該積層体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好である。

【0037】延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の絞り成形法等が採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60~170℃、好ましくは80~160℃程度の範囲から選ばれる。

【0038】本発明においては、特にシートから(プラグアシスト式)真空圧空成形によりカップ、トレイを得たり、パリソンからブロー成形によりボトル、タンクを得たりするような、厚膜の成形品の加熱延伸成形分野において、特に効果的である。ここで加熱延伸成形とは、該多層構造体を種々のヒーターで均一に加熱して、チャック、プラグ、真空力、圧空力などにより、各種形状に均一に成形する操作を意味する。

【0039】延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも可能である。熱固定は周知の手段で実施可能であり、延伸フィルムの場合は緊張状態を保ちながら80~170℃、好ましくは100~160℃で2~600秒間程度熱処理を行う。また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、50~130℃、好ましくは70~120℃で、2~300秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。

【0040】かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。上記の如く得られた積層体(フィルム、シート或いは容器等)は、食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用である。

【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0042】ホウ素含有量の測定については、EVOHをアルカリ溶解してICP発光分光分析法によりホウ素を定量することにより行った。また、アルカリ(土類)

金属含有量の測定については、EVOHを灰化後、塩酸水溶液に溶解して原子吸光分析法によりアルカリ(土類)金属を定量することにより行った。

【0043】実施例1

内容量10リットルの重合缶を用いて、酢酸ビニル供給量1290g/hr、メタノール供給量200g/hr、ベンゾイルパーオキサイド供給量550mg/hr、重合温度67℃、エチレン圧4.1MPa、平均滞留時間4hrの条件で、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の連続重合を行った。得られたEVAのエチレン含有量は32モル%で、酢酸ビニルの重合率は38%、重合反応液の溶液粘度は610mPa \cdot sec/25℃であった。

【0044】次いで、得られたEVAを50%含むメタノール溶液100部に、酢酸ビニル基に対して0.017当量のNaOHを含有するメタノール溶液150部を供給し、120~130℃、圧力0.39MPaで、30分間ケン化反応を行って、ケン化度99.8モル%のEVOHのメタノール溶液(樹脂分30%)を得た。次に、該EVOHのメタノール溶液に共沸下で、含水率6.2.5%のメタノール水溶液60部を供給し、100~110℃、圧力0.29MPaで、EVOHのメタノール/水溶液中の樹脂分濃度が40%になるまでメタノールを留出させ完全透明なメタノール/水均一溶液を得た。

【0045】続いて得られたEVOHのメタノール/水溶液を、水/メタノール溶液(重量比=95/5)よりなる凝固槽にストランド状に押出してカッターで切断しペレット状とし、該ペレットを30℃の温水に投入して、約4時間攪拌を行って含水率50%の多孔性ペレットを得た。次いで、得られた多孔性ペレット100部を0.032%のホウ酸水溶液200部に投入し(全水分100部に対してホウ酸が0.025部)、30℃で5時間攪拌して、EVOHに対してホウ素化合物をホウ素換算で0.015%含有するEVOHを得た。

【0046】更にかかるEVOHを回分式塔型流動層乾燥器にて、75℃の窒素ガスを通過させて約3時間乾燥を行って、含水率を20%とした後に、回分式箱型通気式乾燥器を用いて、125℃の窒素ガスで約18時間乾燥を行って、含水率0.3%のEVOHのペレット[EVOHに対してホウ素を0.015%、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で160ppm含有]を得た。

【0047】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.90dl/g及び2.5g/10分であり、 $\log[\eta]=1.0$ 、 $\log 0.90=-0.046$ 及び $\log[M]=1.0$ 、 $2.5=0.40$ で、(1)及び(2)式を満足するものであった。

【0048】次いで、3種5層共押しTダイシート製膜装置を用い、上記で得られたEVOH、熱可塑性樹脂

(ポリプロピレン、日本ポリケム社製「ノバテックPP
EA8」、230℃で2160g荷重下におけるMFR
が0.8g/10分)、接着性樹脂(三菱化学社製
「MODIC-AP P523」、230℃で2160
g荷重下におけるMFRが2.5g/10分)にて、熱
可塑性樹脂層(600μm)/接着性樹脂層(80μ

[EVOHの単軸押出機の製膜条件]

スクリュー内径	32mm	
L/D	28	
押出温度	C1: 180℃	H: 230℃
	C2: 200℃	N: 230℃
	C3: 230℃	
	C4: 230℃	

【0050】

[熱可塑性樹脂の単軸押出機の製膜条件]

スクリュー内径	40mm	
L/D	28	
押出温度	C1: 180℃	H: 230℃
	C2: 200℃	N: 230℃
	C3: 230℃	
	C4: 230℃	

【0051】

[接着性樹脂の単軸押出機の製膜条件]

スクリュー内径	32mm
L/D	24
押出温度	C1: 180℃
	C2: 220℃
	C3: 230℃

【0052】 [ダイの設定条件]

T-ダイ	フィードブロック5層ダイ
ダイ巾	500mm
設定温度	230℃

【0053】得られた積層体について、以下の評価を行
った。

(EVOH層の厚みの均一性) 積層体をTD方向に鋭利
なカッターで切断し、その切断面をヨード液(日本薬局
方、希ヨードチンキ、健栄製薬社製)で呈色(該EVO
H層が呈色)させてから、光学顕微鏡でその切断面を目
視観察して、EVOH層の厚みの均一性を以下の様に評
価した。

○・・・EVOH層の厚みは均一で、厚みが局部的
にも乱れた箇所は認められない

酢酸ビニル供給量	1250g/hr
メタノール供給量	210g/hr
ベンゾイルパーオキサイド供給量	650mg/hr
重合温度	67℃
エチレン圧	5.2MPa
平均滞留時間	4hr
ホウ酸水溶液濃度	0.063%

尚、重合反応液の溶液粘度は、500mPa・sec/

m)/EVOH層(120μm)/接着性樹脂層(80
μm)/熱可塑性樹脂層(600μm)の構成の積層体
を得た。

【0049】尚、上記の製膜条件は、以下の通りであっ
た。

△・・・EVOH層の厚みは若干不均一だが、厚み
が局部的にも乱れた箇所は認められない

×・・・EVOH層の厚みは不均一で、厚みが局部
的に乱れた箇所も認められる

【0054】(外観性)上記の積層体の成形を連続して
48時間行った時の積層体の外観を目視観察して、以下
の様に評価した。

○・・・積層体は透視性が良好で、着色した箇所も
認められない

△・・・積層体は透視性は良好であるが、若干着色
した箇所(EVOH層に目ヤニ状異物)が認められる

×・・・積層体は透視性が不良で、着色した箇所
(EVOH層に目ヤニ状異物)も認められる

【0055】実施例2

実施例1において、製造条件を以下の通り変更した以外
は同様に行って、EVOHのペレット[エチレン含有量
40モル%、ケン化度99.5モル%、EVOHに対し
てホウ酸をホウ素換算で0.03%、酢酸ナトリウムを
ナトリウム換算で180ppm含有]を得た。

【0056】

1250g/hr
210g/hr
650mg/hr
67℃
5.2MPa
4hr
0.063%
25℃で、重合率は38%であった。

【0057】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.77dl/g及び3.0g/10分であり、 $\log [\eta] = \log 0.77 \approx -0.114$ 及び $\log [M] = \log 3.0 \approx 0.48$ で、(1)及び(2)式を満足するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0058】実施例3

実施例1において、得られた多孔性ペレット100部を、0.1%の酢酸水溶液に投入後、続いて、0.032%のホウ酸と0.025%の酢酸カルシウム水溶液200部に投入した以外は同様に行って、EVOHのペレット[EVOHに対してホウ素を0.015%、酢酸カルシウムをカルシウム換算で80ppm含有]を得た。

【0059】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.90dl/g及び2.6g/10分であり、 $\log [\eta] = \log 0.90 \approx -0.046$ 及び $\log [M] = \log 2.6 \approx 0.41$ で、(1)及び(2)式を満足するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0060】実施例4

実施例1において、得られた多孔性ペレット100部を、0.032%のホウ酸と0.06%のリン酸二水素マグネシウム水溶液200部に投入した以外は同様に行って、EVOHのペレット[EVOHに対してホウ素を0.015%、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で160ppm及びリン酸二水素マグネシウムをマグネシウム換算で15ppm含有]を得た。

【0061】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.90dl/g及び2.5g/10分であり、 $\log [\eta] = \log 0.90 \approx -0.046$ 及び $\log [M] = \log 2.5 \approx 0.40$ で、(1)及び(2)式を満足するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0062】実施例5

実施例1において、得られた多孔性ペレットを0.1%のホウ酸水溶液に投入して、30℃で2時間攪拌した後、110℃で7.5時間乾燥を行って、含水率0.5%のEVOHを得た。

【0063】次いで、得られたEVOH100部を500部の水に投入して、35℃で1時間攪拌した後、85℃で2時間乾燥を行って、含水率0.2%のEVOHのペレット[EVOHに対してホウ素を0.018%、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で155ppm含有]を得た。

【0064】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.90dl/g及び2.0g/10分であり、 $\log [\eta] = \log$

$0.90 \approx -0.046$ 及び $\log [M] = \log 2.0 \approx 0.30$ で、(1)及び(2)式を満足するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0065】実施例6

実施例1において、得られた多孔性ペレットを0.1%のホウ酸水溶液に投入して、30℃で1.5時間攪拌した後、110℃で7.5時間乾燥を行って、含水率0.5%のEVOHを得た。

【0066】次いで、得られたEVOHをベント付き単軸押出機(スクリー径40mm、L/D=28)にて、該EVOHに対する比エネルギーがL/D当たり0.012kW・hr/kgとなる条件下で、210℃にて熔融混練してペレット化を行って、含水率0.1%のEVOHのペレット[EVOHに対してホウ素を0.012%、酢酸ナトリウムをナトリウム換算で160ppm含有]を得た。

【0067】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.90dl/g及び3.5g/10分であり、 $\log [\eta] = \log 0.90 \approx -0.046$ 及び $\log [M] = \log 3.5 \approx 0.54$ で、(1)及び(2)式を満足するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0068】実施例7

実施例1で得られたEVOHを用いて、実施例1の積層体の製造方法に準じて、熱可塑性樹脂(高密度ポリエチレン;日本ポリケム社製「ノバテックHD HB431」、190℃で2160g荷重下におけるMFRが0.4g/10分)、接着性樹脂(変性オレフィン系重合体;三菱化学社製「MODIC-AP A503」、190℃で2160g荷重下におけるMFRが1.5g/10分)にて、熱可塑性樹脂層(210μm)/接着性樹脂層(60μm)/EVOH層(80μm)/接着性樹脂層(60μm)/熱可塑性樹脂層(210μm)の構成の積層体を得た。得られた積層体について、実施例1と同様に評価を行った。

【0069】実施例8

実施例1で得られたEVOHを用いて、実施例1の積層体の製造方法に準じて、熱可塑性樹脂(ポリスチレン;エーアンドエムスチレン社製「ダイアレックスHT516」、接着性樹脂(変性オレフィン系重合体;三菱化学社製「MODIC-AP F502」、190℃で2160g荷重下におけるMFRが1.0g/10分)にて、熱可塑性樹脂層(450μm)/接着性樹脂層(90μm)/EVOH層(150μm)/接着性樹脂層(90μm)/熱可塑性樹脂層(450μm)の構成の積層体を得た。得られた積層体について、実施例1と同様に評価を行った。

【0070】比較例1

実施例1において、重合条件を、酢酸ビニル供給量1450g/hr、メタノール供給量70g/hr、ベンゾイルパーオキサイド供給量550mg/hr、重合温度65℃、エチレン圧4.4MPa、平均滞留時間4hrとして、更に得られた多孔性ペレットをホウ酸水溶液に投入せずに、次の乾燥器での処理を行った以外は同様に行って、含水率0.3%のEVOHのペレット[EVOHに対して酢酸ナトリウムをナトリウム換算で160ppm含有]を得た。尚、重合反応液の溶液粘度は1800mPa・sec/25℃で、重合率は30%であった。

【0071】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ1.10dl/g及び2.5g/10分であり、 $\log [\eta] = \log 1.10 \approx 0.041$ 及び $\log [M] = \log 2.5 \approx 0.40$ で、(2)式は満足するが、(1)式の条件を逸脱するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0072】比較例2

実施例1において、得られた多孔性ペレットをホウ酸水溶液に投入せずに、次の乾燥器での処理を行った以外は同様に行って、含水率0.3%のEVOHのペレット[EVOHに対して酢酸ナトリウムをナトリウム換算で160ppm含有]を得た。

【0073】該EVOHの固有粘度及びMFRを本文中に記載の方法で測定したところ、それぞれ0.90dl/g及び12g/10分であり、 $\log [\eta] = \log$

$0.90 \approx -0.046$ 及び $\log [M] = \log 12 \approx 1.08$ で、(1)式は満足するが、(2)式の条件を逸脱するものであった。得られたEVOHを用いて、実施例1と同様に積層体を作製して、同様に評価を行った。

【0074】実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【表1】

	EVOH層の厚みの均一性	外観性
実施例1	○	○
" 2	○	○
" 3	○	○
" 4	○	○
" 5	○	○
" 6	○	○
" 7	○	○
" 8	○	○
比較例1	○	×
" 2	×	○

【0075】

【発明の効果】本発明のEVOHは、特定の固有粘度及びメルトフローレートを有するため、該EVOHを厚膜層として用いた積層体においても該EVOH層の厚みの均一性は良好で、更には積層体全体の外観性にも優れ、かかる積層体は、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 29/04

識別記号

FI

C08L 29/04

(参考)

S

(72)発明者 増元 博樹

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社水島事業所内

Fターム(参考) 4F100 AA31B AA31H AK04C AK04D
AK07A AK07E AK69B AL07C
AL07D AT00A AT00E BA02
BA03 BA05 BA10A BA10B
BA10E EH20 GB15 GB16
GB23 GB66 JA06B JB01
JD02 JL01 JN01 YY00B
4J002 BE03 FD020 FD200 GF00
GG02
4J100 AA02P AA03R AA04R AA06R
AC03R AC04R AC23R AG02R
AG04Q AJ01R AJ02R AJ09R
AK32R AM02R AM15R AM17R
AM19R AQ08R BA03H CA04
CA05 DA01 DA09 DA43 HA09
HA62 JA58